Ueber

nitrirte Monobromzimmtsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Wilhelm Haussmann
aus Stuttgart.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0161

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. A. Baeyer in München während des Sommers 1880 und 1881 ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit, sowie meinen sonstigen hiesigen Studien in so reichem Masse ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Unter den Säuren der fetten Reihe sind von ganz besonderem Interesse ihrer eigenthümlichen Isomerieverhältnisse wegen die ungesättigten zweibasischen Säuren: Fumar- und Maleïnsäure und Itacon, Mesacon und Citraconsäure.

Diese Säuren stehen ihrem ganzen Verhalten nach, zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe zu den eigentlichen Fettsäuren.

Die Fumar- und Maleïnsäure, als erste Glieder dieser Gruppe, sind erhalten worden bei der trockenen Destillation der Aepfelsäure indem dieselbe Wasser abspaltet.

Es bildet sich hiebei Fumarsäure, welche zurückbleibt während Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid übergehen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen nun diese beiden Säuren zu einander.

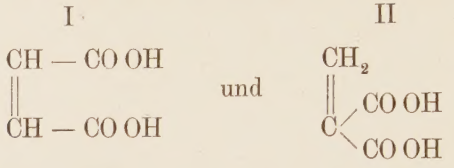
Erhitzt man Maleïnsäure längere Zeit auf 130 Grad, so geht sie in Fumarsäure über, und umgekehrt destillirt man Fumarsäure, so spaltet sie Wasser ab und geht in Maleïnsäureanhydrid über.

Mit Bromwasserstoffsäure behandelt liefert sowohl Fumar als Maleïnsäure dieselbe Monobrombernsteinsäure.

Das Isomerieverhältniss dieser beiden Säuren muss durch die verschiedene Structur der mit den beiden Carboxylgruppen verbundenen $C_2 H_2$ Gruppe bedingt sein.

Nimmt man nun an, dass in den ungesättigten Verbindungen eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome stattfindet

so erhält man nach dem Vorschlage v. Richter's für die Formel der beiden Säuren zwei Fälle:



Fumarsäure. Maleïnsäure.

Dafür, dass der Fumarsäure, die mit I bezeichnete Formel zukommt, spricht ihr Verhalten zu Brom.

Sie geht mit Brom behandelt in Dibrombernsteinsäure über. Kommt nun der Maleïnsäure die mit II bezeichnete Formel zu, so müsste sie bei der Einwirkung von 2 Atomen Wasserstoff in Isobernsteinsäure übergehen.

Sie geht bei dieser Reaction aber in die gewöhnliche beständigere Aethylenbernsteinsäure über, folglich ist die Formel II ausgeschlossen; man müsste denn, wie v. Richter annimmt, eine Umlagerung der Atome zu Grunde legen, was die Schwierigkeiten der Deutung nur verhüllt nicht aber beseitigt.

Man hat nun versucht diesen Vorgang durch eine andere Formel der Maleïnsäure zu deuten.

Nimmt man nämlich an, dass das eine Kohlenstoffatom der $C_2 H_2$ Gruppe zweiwerthig ist, so lässt sich eine Formel für die Maleinsäure aufstellen, welche obigem Verhalten Rechnung tragen würde.

Diese Annahme dürfte jedoch bei der mangelnden Kenntniss von höheren Verbindungen mit zweiwerthigem Kohlenstoff eine gewagte sein.

Fittig[1]) spricht in seiner Abhandlung über die unge-

1) Fittig Ann. d. Chem. u. Pharm. 188, 98.

sättigten Säuren die Ansicht aus, dass auf Grund der in Folgendem angegebenen Reactionen die von Hübner und Schreiber für die Maleïnsäure aufgestellte Formel:

$$\begin{array}{l} -CH-CO\,OH \\ | \\ -CH-CO\,OH \end{array}$$

zu verwerfen sei.

1) Die Fumar- und Maleïnsäure verbinden sich mit Wasserstoff zu derselben nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\,OH \\ | \\ CH_2-CO\,OH \end{array}$$

constituirten Bernsteinsäure.

2) Durch Vereinigung mit Bromwasserstoffsäure liefern die Fumar- und Maleïnsäure ein und dieselbe Brombernsteinsäure.

3) Durch Vereinigung mit Brom liefern sie zwei verschiedene Dibrombernsteinsäuren, welche aber beide Substitutionsproducte der gewöhnlichen Aethylenbernsteinsäure sind, denn sie gehen beide beim Behandeln mit Natriumamalgam in diese über und entstehen beide aus ihr durch Erhitzen mit Brom.

4) Bei der Electrolyse ihrer Salzlösungen liefern die Fumar- und Maleïnsäure das gleiche Acetylen.

Fittig nimmt daher an, dass der Maleïnsäure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\,OH \\ | \\ =C-CO\,OH \end{array}$$

der Fumarsäure die Formel

$$\begin{array}{l} CH-CO\,OH \\ \| \\ CH-CO\,OH \end{array}$$

zukomme.

In scheinbarem Widerspruch hiemit steht nur die Existenz von zwei isomeren Brommaleïnsäuren. Diese entstehen nach Kekulé beim Kochen der Baryumsalze der Dibrom und Isodibrombernsteinsäure und die Isobrommaleïnsäure auch schon beim Kochen der Isodibrombernsteinsäure mit Wasser. Für die beiden gebromten Bernsteinsäuren sind aber nur die Formeln:

$$\begin{array}{l} CH\,Br - CO\,OH \\ | \\ CH\,Br - CO\,OH \end{array}$$

Dibrombernsteinsäure

und

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO\,OH \\ | \\ C\,Br_2 - CO\,OH \end{array}$$

Isodibrombernsteinsäure

möglich. Aus ihnen entstehen durch Abspaltung von Bromwasserstoff die beiden Säuren:

$$\begin{array}{l} CH\,Br - CO\,OH \\ | \\ = C - CO\,OH \end{array}$$

Brommaleïnsäure.

und

$$\begin{array}{l} CH - CO\,OH \\ \| \\ C\,Br - CO\,OH \end{array}$$

Isobrommaleïnsäure.

Die sogenannte Isobrommaleïnsäure kann danach kein Substitutionsproduct der Maleïnsäure sein, sondern ist Bromfumarsäure.

Die zweiten Glieder der ungesättigten zweibasischen Säuren, die Itacon, Citracon und Mesaconsäure, sind erhalten aus der Citronensäure bei deren Destillation.

Auch sie zeigen die interessante Erscheinung des Ineinanderübergehens beim Erhitzen.

So geht die Citraconsäure bei längerem Erhitzen auf 100 Grad in Itaconsäure über.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 100 Grad geht die Citraconsäure in die Mesaconsäure über.

Mit nascirendem Wasserstoff behandelt geben alle drei ein und dieselbe Brenzweinsäure.

Wir sehen hier unter den 5 Vertretern der fetten Reihe eine gewisse Analogie, welche noch weiter an Interesse gewinnt, wenn wir im Vergleich mit diesen, Verbindungen der aromatischen Reihe betrachten, welche in ihrem Verhalten ebenfalls eine gewisse Aehnlichkeit mit den eben angeführten besitzen.

Perkin[1]) hat gezeigt, dass das Cumarin nicht das Anhydrid der Orthocumarsäue sondern einer isomeren Säure ist, welche von Williamson durch Behandlung von Cumarin mit Alkalien erhalten worden ist und welche in freiem Zustand sofort wieder in Cumarin übergeht.

Die Orthocumarsäure dagegen lässt sich nicht durch Erhitzen in Cumarin überführen, wohl aber durch Erwärmen ihrer Acetylverbindung über ihren Schmelzpunkt[2]).

Baeyer und Jackson zeigten, dass die Orthoamidozimmtsäure sich genau ebenso verhält.

Offenbar liegt dem Carbostyril, erhalten durch Erhitzen der Acetylorthoamidozimmtsäure, eine Säure zu Grunde, welche zu der Orthoamidozimmtsäure in demselben Isomerieverhältniss steht, wie die Säure des Cumarin's zu der Orthocumarsäure.

Diese Isomerieerscheinung zeigt die grösste Aehnlichkeit mit den Beziehungen der Maleïn- und Fumarsäure.

Ebenso wie das Reductionsproduct der Fumarsäure, die Bernsteinsäure nur in einer Modification bekannt ist und in dieser leicht ein Anhydrid bildet, so liefert auch das Reductionsproduct der Orthocumarsäure ein Anhydrid, und die Orthoamidohydrozimmtsäure ist überhaupt gar nicht in freiem Zustand bekannt, sondern geht spontan in das innere Anhydrid, das Hydrocarbostyril, über.

---

1) Perkin: J. chem. soc. 1877 I. 417.

2) Tiemann und Herzfeld B. Berichte XI 287.

Die in den letzten Jahren von Baeyer ausgeführten umfangreichen Untersuchungen über die Zimmtsäure und deren Abkömmlinge haben dargethan, dass dieselbe in einem engen Zusammenhange mit zwei grossen Körperklassen steht.

Ihre Fähigkeit einerseits Indol zu bilden stellt sie in enge Beziehung zu der Indigogruppe und weiter bildet die Chinolinbildung die Uebergangsbrücke zu der grossen Klasse der Alkaloide.

Diese Fähigkeit der Zimmtsäure nach zwei Richtungen hin eine solch bedeutende Rolle zu spielen, erklärt sich durch die leichte Beweglichkeit und die eigenthümlichen Festigkeitsverhältnisse der in dieser Säure mit dem Benzol verbundenen fetten Gruppe.

Baeyer hat gezeigt, dass durch Eintritt von substituirenden Gruppen in das Benzol die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette in ganz bedeutender Weise modificirt werden.

Je nachdem die Nitrogruppe in der Ortho-, Para- oder Metastellung sich befindet ist die Seitenkette entweder beweglicher oder unbeweglicher als bei der Zimmtsäure selbst.

Erlenmeyer[1]) und Schmitt[2]) haben nachgewiesen, dass die Zimmtsäure als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten ist, da die Säure durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder von freiem Brom in eine gesättigte Verbindung übergeht, nämlich in Phenylpropionsäure respective Phenylbibrompropionsäure.

Erlenmeyer nahm deswegen an, dass die Zimmtsäure eine phenylirte Acrylsäure sei, und dass der Charakter der Acrylsäure in Bezug auf ihre Additionsfähigkeit durch den Eintritt des Phenyl's nicht vermindert wird.

Glaser[3]) bestätigte Erlenmeyer's Anschauung in einer Reihe von Untersuchungen.

---

1) Zeitschrift d. Chem. 1863, 307.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 127, 319.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 154, 137.

Er wies nach, dass die mittelst Bromaddition zu der Zimmtsäure entstandene Phenylbibrompropionsäure beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung ein Molecül Bromwasserstoff abspaltet und dass das erhaltene Product aus zwei isomeren Säuren besteht, die er als α und β bromzimmtsäuren bezeichnete.

Er [1]) interpretirt diese Thatsache ebenfalls als ein Analogon mit Fumar und Maleïnsäure, welche ja dadurch entstanden sind, dass die Muttersubstanz einen Theil ihrer Elemente, nämlich Wasser, abspaltet.

Wie sich durch Erhitzen im geschlossenen Rohr und Destillation die β bromzimmtsäure in die α Säure überführen lässt, so erhält man, wie oben erwähnt unter denselben Bedingungen aus der Fumar Maleinsäure und diese Analogie lässt sich selbst für die Derivate dieser 4 Säuren noch verfolgen.

Die Thatsache der Bildung zweier isomerer Säuren aus der Phenylbibrompropionsäure durch Verlust von Bromwasserstoff ist durch folgende Formeln leicht zu interpretiren.

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|
CH Br	C Br	CH
|	‖	‖
CH Br	CH	C Br
|	|	|
COOH	COOH	COOH
Phenylbibrom-propionsäure.	α Bromzimmt-säure	β Bromzimmt-säure.

Die das Molekül Bromwasserstoff bildenden Atome Br. und H. treten an verschiedenen Stellen der ursprünglichen Verbindung heraus und findet eine doppelte Bindung zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen statt.

1) Ann. d. Chem. und Pharm. 143, 339.

Glaser hat seine beiden isomeren Säuren nicht untersucht, wie sich dieselben verhalten werden, wenn der Benzolkern eine Substitution, speciell die Einführung der Nitrogruppe, erfährt und wie sich die bei den beiden nicht nitrirten Säuren beobachteten interessanten Reactionen bei den nitrirten gestalten werden.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Baeyer unternahm ich desshalb die Untersuchung der beiden Glaser'schen Säuren, und zwar speciell ihrer Nitrirung, über deren Resultate ich in Folgendem in Kürze berichten werde.

Um von den substituirten Nitromonobromzimmtsäuren ein deutliches Bild entwerfen zu können, sei es mir hier gestattet über die Vorgänge im Allgemeinen bei dem Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern der Zimmtsäure, wie dies durch die Arbeiten bisheriger Forscher dargethan worden ist, einige Daten zusammenzustellen.

Die Nitrozimmtsäure ist zuerst von Mitscherlich[1]) dargestellt worden und haben später Kopp[2]) und Chiozza[3]) Untersuchungen über dieselbe angestellt.

Beim Kochen von Nitrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium erhielt der Letztere das Carbostyril.

Glaser und Buchanan[4]) nitrirten die Hydrozimmtsäure, sie fanden, dass die Reduction derselben einen Körper lieferte, der ähnliche indifferente Eigenschaften besass, wie der aus Nitrozimmtsäure erhaltene.

Sie nannten ihn desshalb Hydrocarbostyril.

Blyth und Hofmann[5]) wiesen in ihrer Arbeit über das Styrol und seine Zersetzungsproducte darauf hin, dass

1) Ann. chem. phys. (1841) IV, 73. VII, 5.
2) Gmelin's Handb. VI, 654.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 86. 260.
4) Zeitschrift d. Chem. 1869.
5) Ann. d. Chem. u. Pharm. 53. 303.

das ihrem Nitrostyrol analoge Amidostyrol durch Oxydation Verbindungen liefern müsste, welche der Indigoreihe angehören.

Baeyer und Emmerling[1]) gelang in dieser Richtung zuerst die Synthese des Indols durch Erhitzen von Nitrozimmtsäure mit Kalihydrat und Eisenfeilspänen.

Baeyer[2]) fand, dass die Orthonitrozimmtsäure im Stande ist ein Molekül Brom zu addiren.

Glaser hatte, wie oben erwähnt gefunden, dass beim Behandeln von Zimmtsäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge die zwei isomeren Monobromzimmtsäuren entstehen, welche beim Weiterbehandeln mit demselben Reagens in Phenylpropiolsäure übergehen.

Verschieden hievon verhielt sich Orthonitrozimmtsäuredibromid, welches beim Behandeln mit alkoholischen Kali sofort in Orthonitropropiolsäure übergieng.

Die Orthonitropropiolsäure verhielt sich mit Alkalien oder alkalischen Erden behandelt merkwürdig, indem sie direct in Isatin und bei Zugabe von gelinden Reductionsmitteln, wie Traubenzucker, in Indigo überzugehen vermochte.

Drewsen fand im Laufe seiner Untersuchungen über die Derivate der Paranitrozimmtsäure, dass dieselbe in vielen ihrer Reactionen mit der Orthosäure übereinstimmt.

So erhielt er aus Paranitrozimmtsäure mit Brom ein Additionsproduct das mit wässrigen Alkalien in die entsprechende Paranitropropiolsäure übergieng.

Seine Paraderivate erlitten im Allgemeinen unter der Einwirkung von Alkalien die den meisten Nitroderivaten der aromatischen Gruppe eigenthümliche Umwandlung der Nitrogruppe in die entsprechende Azogruppe.

---

1) B. Berichte II, 680.
2) B. Berichte XIII, 2254.

Bei einem Vergleich der Nitrosäuren mit der Zimmtsäure zeigt sich, dass der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern in die Ortho- oder Parastellung, die Fähigkeit, die in der Seitenkette vorhandenen ungesättigten Verwandtschaften zu sättigen oder die doppelte Bindung zu lösen in hohem Grade abgeschwächt worden ist.

Grosse Aehnlichkeit mit den im Bisherigen erwähnten Ortho- und Paranitrozimmtsäuren zeigen in ihrem ganzen Verhalten die isomeren Nitromonobromzimmtsäuren.

Wollte man, um zu denselben zu gelangen von dem Nitrozimmtsäuredibromid ausgehen, so dürfte dies zu keinem erspriesslichen Resultate führen, da ich im Obigen schon erwähnt habe, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Nitrozimmtsäuredibromid man sofort zu der Nitropropiolsäure gelangt, ohne die Zwischenstufen der beiden Nitromonobromzimmtsäuren zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial ist daher das Zimmtsäuredibromid und die aus demselben dargestellten Monobromzimmtsäuren, welche dann erst einer Nitrirung unterworfen werden, das Geeignetste.

Schon bei der Nitrirung verhalten sich die beiden isomeren Säuren verschieden.

Die von Glaser mit α bezeichnete Säure nitrirt sich analog der Zimmtsäure, die β dagegen löst sich bei der Behandlung mit derselben Salpetersäure vollständig auf und scheidet sich ihr Nitroproduct, weil leichter löslich, erst auf Zusatz von Wasser aus. Die aus der rohen α nitrobromzimmtsäure erhaltenen Ortho- und Parasäuren zeigen im Allgemeinen ganz das Verhalten der Ortho- und Paranitrozimmtsäuren.

Mit alkoholischem Kali behandelt liefern sie dieselben Ortho- und Paranitropropiolsäuren.

Das rohe β nitroproduct lässt sich in Ortho und Para nicht trennen, weil bei einer Aetherificirung, welche als ein-

ziges Mittel zur Trennung möglich ist, das Endproduct ein α Säurederivat ist.

Bei der Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure geht die β Säure stets in die α Säure über.

Ebenso liefert das rohe β nitroproduct beim Behandeln mit alkoholischem Kali direct ein Gemenge von Ortho- und Paranitropropiolsäuren.

Mit kohlensaurem Natron und Traubenzucker behandelt, erhält man sowohl aus dem α als auch aus dem β nitroproduct Indigo, welcher bromfrei ist.

Bei der Behandlung von α oder β nitrosäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur tritt starker Styrolgeruch auf, welcher auf eine tiefer gehende Zersetzung deutet.

Bei der Einwirkung von Bromdampf auf die Nitrosäuren zeigt sich, dass das α nitroproduct nicht mehr die Fähigkeit zeigt Brom zu addiren, während das β nitroproduct mit Bromdampf behandelt in demselben geradezu zu einer dünnflüssigen Harzmasse zerfliesst, welche nach Entfernung des Broms mit schwefliger Säure und Destillation mit Wasserdampf in ein Mononitrodibromstyrol übergeht.

Bei der Reduction der α sowohl als der β Säure mittelst Ammoniak und Eisenvitriol entstehen schmierige zur Untersuchung wenig einladende Substanzen.

Ein Versuch zur Erörterung der Stellung des Broms in den isomeren Säuren, indem man zu einer Aethylzimmtsäure von bekannter Stellung des Aethyls käme, schlug fehl. Natrium und Jodalthyl wirken nicht auf den Aether der α Säure ein.

Dessgleichen ein zweiter Versuch durch vorsichtig geleitete Oxydation. Neutralisirt man die α oder β Säure genau mit Natronlauge und fügt langsam in der Kälte tropfenweise 1% Kaliumpermanganatlösung zu, so erhält man Bittermandelöl, die Seitengruppe aber wird zu Oxalsäure oxydirt.

Behufs Darstellung meines Ausgangsmaterials schloss ich mich im Allgemeinen an die von Glaser[1]) beschriebene Methode an. Bei der Darstellung des Zimmtsäuredibromids verfuhr ich nach der von Fittig und Binder[2]) gegebenen Vorschrift.

Fein gepulverte Zimmtsäure wird in einem Kolben in Schwefelkohlenstoff suspendirt. Es ist nicht nothwendig, dass dieselbe wie in obiger angegebener Vorschrift gelöst sei. Bei grossen Quantitäten würde dies bei der Schwerlöslichkeit der Zimmtsäure in genanntem Lösungsmittel enorme Quantitäten erfordern.

Hierauf gibt man die berechnete Menge Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst zu.

Die Reaction ist eine vollständige und scheidet sich das Dibromid nach einigem Stehen vollständig ab.

Man bringt nun am besten das Product auf einen Trichter, welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist und saugt den bromhaltigen Schwefelkohlenstoff ab, welcher bei Darstellung neuer Portionen wieder benützt werden kann.

Das Dibromid wird auf diese Weise fast ganz weiss und genügt ein Ausbreiten an der Luft, um es vollständig frei von noch etwa anhaftenden Bromdämpfen zu machen.

Dies so erhaltene Product ist genügend rein zur Darstellung der Monobromzimmtsäuren, welche nach Glaser, wie folgt, erhalten werden.

Portionen von 100 gr des Dibromids wurden in wenig kochendem Alkohol gelöst und langsam eine alkoholische Kalilösung zugegeben, wobei ein geringer Ueberschuss nichts schadet.

Durch die hiebei entstehende Reaction erhitzt sich die Masse zum Sieden; man überlässt das Ganze kurze Zeit sich

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 330.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, 140.

selbst und giesst es dann in eine grosse Menge kalten Wassers.

Hiebei macht sich ein mehr oder weniger starker Geruch nach Bromstyrol geltend.

Es ist nun nicht nothwendig, wie Glaser beschreibt, die ganze grosse Flüssigkeitsmasse auf dem Wasserbade, nach vorhergegangener Neutralisation mit Salzsäure, einzudampfen, sondern es genügt, die Lösung etwa bis auf die Hälfte einzuengen und dann nach dem Erkalten von dem gebildeten Bromstyrol abzufiltriren.

Zu der auf diese Weise erhaltenen klaren Lösung wird vorsichtig unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure gegeben, als dadurch Flocken einer krystallinischen Säure gefällt werden.

Sobald anstatt dieser, Oeltröpfchen sich zeigen, filtrirt man den Niederschlag ab. Derselbe besteht im Wesentlichen aus α bromzimmtsäure. Zu dem Filtrat gibt man so lange verdünnte Schwefelsäure bis neben den Oeltröpfchen sich blättchenartige Krystalle zeigen.

Diese ölige sehr bald aber erstarrende Fraction besteht aus einem Gemenge von α und β bromzimmtsäure, man filtrirt von derselben ab und fällt aus dem Filtrat mit einem Ueberschuss von Säure fast ganz reine β bromzimmtsäure.

Mit Hülfe der Ammonsalze wurden die Säuren vollständig gereinigt und getrennt.

Ich habe beide Säuren, die α Säure aus Alkohol und die β Säure aus Aether sehr langsam krystallisiren lassen und dabei schöne grosse wohlausgebildete Krystalle erhalten.

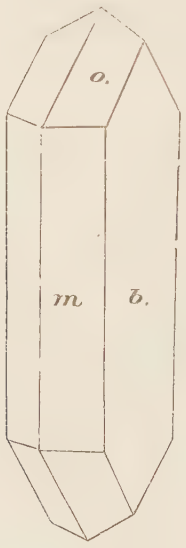
Herr Dr. Paul Friedländer hatte die Güte dieselben zu messen und mir seine Daten über das Axenverhältniss mitzutheilen.

β Bromzimmtsäure.

Honiggelbe durchsichtige Krystalle, durch Vorherrschen von ∞P und $\infty \breve{P} \infty$ kurz prismatisch ausgebildet. Ihren optischen Eigenschaften zufolge (Auslöschung parallel 110) gehören dieselben dem Rhombischen System an. Beobachtet wurden folgende Flächen $b = (010) \infty \breve{P} \infty$ $m = (110) \infty P$. $o = (111.) P$. an welchen folgende Normalwinkel gemessen werden konnten.

	berechnet
$0 : 0 = (111)(\bar{1}\bar{1}1) =$	*87° 20 —
$0 \quad 0 = (111)(1\bar{1}1) =$	*70° 40′ —
$m\,m = (110)(1\bar{1}0) =$	80 40′ 80° 8′

aus den mit * bezeichneten Dinkeln berechnet sich das Axenverhältniss $a : b : c = 0.7427 : 1 : 0.8410$



α Bromzimmtsäure.

Hellgelbe nach (110) ∞ P. säulenförmig entwickelte Krystalle. Ihrem optischen Verhalten nach gehören dieselben dem rhombischen System an. In Folge der matten Oberflächenbeschaffenheit liessen sich keine genaueren Messungen ausführen. Beobachtet wurden die Formen ∞ P (110) $\breve{P}$ ∞ (011).

Nitro α Bromzimmtsäuren.

Nach der von Beilstein und Kuhlberg[1]) angegebenen Methode verfuhr ich bei der Nitrirung der Monobromzimmtsäuren.

20 gr feinst gepulverte α bromzimmtsäure wurden in 100 gr Salpetersäure vom sp. G. 1.470 portionenweise unter ständigem Umrühren eingetragen.

Dabei darf die Temperatur nicht über 15 Grad steigen. Man erreicht dies dadurch am besten, dass man die Operation in einem Gefäss vornimmt, welches von Eiswasser umspült ist.

Nach kurzer Zeit schon scheidet sich das Nitroproduct aus und in etwa 20 Minuten ist die ganze Masse in Nitrosäure verwandelt.

Man giesst nun das Ganze in Eiswasser und bringt das Product auf ein Kollirtuch; wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und presst die Masse ab.

Das so erhaltene Nitroproduct wird aus Alkohol mit etwas zugegebenem Aether umkrystallisirt und zeigt einen Schmelzpunkt von 204—205 Grad. Das Product besteht aus einem Gemenge von Ortho- und Paranitro α Bromzimmtsäure.

Zur Trennung beider führt man das bei 204—205 schmelzende Nitroproduct durch Lösen in absolutem Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas in den Aethylaether über.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, 121.

Nach beendigtem Einleiten giesst man das Aethergemisch in Wasser, wobei sich dasselbe vollständig abscheidet.

Man krystallisirt nun aus Alkohol um, wobei der bei Weitem schwerer lösliche Aether der Paranitrosäure sich zuerst in schön ausgebildeten langen Nadeln ausscheidet.

Um den Orthoaether von letzterem zu trennen, verfährt man am besten folgendermassen:

Man engt die von dem sich zuerst ausgeschiedenen Paraaether abfiltrirte alkoholische Lösung des Aethergemisches auf ein kleines Volumen ein und lässt erkalten. Man erhält so einen Krystallbrei, der mit einer ölartigen Masse durchsetzt ist. Diese ganze Masse bringt man in einem geräumigen Kolben mit Ligroin zusammen und schüttelt tüchtig durch. Zuletzt kann man etwa auf den Siedepunkt des Ligroins erwärmen. Man lässt erkalten, aller Paraaether scheidet sich vollends aus und im Ligroin hinterbleibt reiner Orthoaether.

Der Paranitro α Bromzimmtsäureaethylaether krystallisirt in feinen Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 98 bis 99 Grad haben.

Der Orthoaether ist ein gelblich gefärbtes schwer bewegliches Oel. Lässt man eine alkoholische Lösung dieses Oels mehrere Wochen an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich darin prächtige grosse Krystalle ab, welche eine schöne citronengelbe Farbe besitzen. Hr. Dr. Paul Friedländer war so freundlich, dieselben zu messen und folgen seine Daten:

Orthonitromonobromzimmtsäureäther.

Hellgelbe glasglänzende durchsichtige Krystalle von dick prismatischem Habitus durch Vorherrschen der Pinakoide (100) und (010). Dieselben gehören dem monosymmetrischen System an. Beobachtet wurden folgende Flächen $a = (100) \infty P \infty$ $b = (010) \infty P \infty$ $c = (001) o P$ $d = (011) P \infty$, $0 = (111) P$. an welchen folgende Normalwinkel gemessen werden konnten:

		berechnet
a : b = (100) (010)	= 89. 55′	90.° 0′
c : b = (001) (010)	= 89°. 45′	90. 0°
d : c = (011) (001)	= 58°. 37′	—
c : a = (001) (100)	= 58. 28′	—
0 : a = (111) (100)	= 73° 20′	—
0 : 0 = (111) ($1\bar{1}1$)	= 49° 20	—
0 : b = (111) (010)	= 65 15	65°. 20′
d : b = (011) (010)	= 31°. 8	31°. 23′

Die Auslöschungsrichtung im polarisirten Licht wurde durch die Fläche a = (100) g parallel der c Axe gefunden. Axenbilder sind weder durch $\infty P \infty$ noch durch $\infty \breve{P} \infty$ sichtbar.

Paranitro α Bromzimmtsäure.

Portionenweise wurden 10 gr reinen Aethers mit einem Gemisch von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser zum Kochen erhitzt. Sobald die letzten Spuren Oeltröpfchen verschwunden sind, wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Es scheidet sich sofort alle Parasäure aus.

Man filtrirt ab, wäscht die anhaftende Essigsäure und Schwefelsäure aus und krystallisirt die Säure um.

Spuren etwa unverseiften Aethers werden dadurch getrennt, dass man die Säure in kaltem kohlensauren Natron löst, wobei der Aether ungelöst zurück bleibt, man filtrirt und fällt mit irgend einer Säure die Paranitrosäure aus.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dieselbe in zu Büscheln gruppirten Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 212 Grad zeigen.

Aus warmem Wasser, in welchem die Säure sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen Nadeln.

Mit Wasser über 150 Grad im Rohr erhitzt tritt Styrolgeruch auf, was auf eine tiefer gehende Zersetzung deutet.

Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Säure ergab bei Analyse folgende Zahlen.

berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CBr-CH-COOH$	
NO_2	
C: 39.70 %	C: 39.51 %
H: 2.20	H: 2.50
O: 23.53	
N: 5.14	
Br: 29.41	Br: 29.37

0.1460 gr. Substanz gaben 0.3285 H_2O; u 0.2115 CO_2
0.2050 gr. Substanz gaben 0.1415 Ag Br.

Die Paranitrosäure löst sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure und liefert mit kohlensaurem Natron und Traubenzucker erhitzt keinen Indigo.

Die Säure liefert zum Theil sehr gut krystallisirende Salze.

Das Natronsalz ist sehr leicht löslich in Wasser krystallisirt daraus in langen strahlig gruppirten Nadeln.

Das Ammonsalz ebenfalls ungemein leicht löslich in Wasser krystallisirt in breiten strahlig gruppirten Blättchen.

Das Silbersalz erhält man am besten, wenn man die neutrale Lösung des Ammonsalzes in Wasser mit salpetersaurem Silber versetzt. Sofort fällt das Silbersalz als krystallinisch körnige Masse. Das Salz ist gegen Licht und warmes Wasser ziemlich beständig und lässt sich aus letzterem in federartigen Nadeln krystallisiren.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CBr-CH-COOAg$	
NO_2	
Ag: 28.50 %	Ag: 28.52 %

0.0770 Substanz gaben 0.0400 Ag Br.

Beim Trocknen bis gegen 110 Grad zersetzt sich das Salz unter Braunwerden.

Das Kobaltsalz erhalten durch Fällen von neutraler wässriger Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Kobalt ist ein röthlich gefärbter Niederschlag. Derselbe ist äusserst schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in prachtvollen feinen Nadeln, welche im auffallenden Licht schön irisiren.

Das entsprechende Nickelsalz auf dieselbe Weise, wie das Kobaltsalz erhalten ist etwas leichter löslich in Wasser und krystallisirt daraus in ganz schwach grünlich gefärbten warzenförmig gruppirten Nadeln.

Das Cadmiumsalz erhalten durch Fällen einer neutralen Lösung des Ammonsalzes mit Wasser mittelst salpetersaurem Cadmium ist ein in Wasser unlösliches schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver.

Das Kupfersalz auf analoge Weise erhalten ist ein in Wasser unlösliches bläulich grünes Pulver. Es enthält kein Krystallwasser.

Das Barytsalz in Wasser kaum löslich ist ein weisses körnig krystallinisches Pulver.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

berechnet für:	gefunden:
$(C_9 H_5 N O_4)_2 Ba$	
Ba: 20.1 %	Ba: 19.9 %

0.1755 Substanz gaben 0.0595 $BaSO_4$.

Das Barytsalz krystallisirt mit Krystallwasser und zwar ergab die Analyse folgende Zahlen:

berechnet für:	gefunden:
$(C_9 H_5 N O_4)_2 Ba + 4 H_2 O$	
9.58 %	9:28 %

Paranitro α Bromzimmtsäureamid.

Behufs Darstellung der Amids der Paranitro α Bromzimmtsäure trägt man auf's feinste gepulverte Säure in bei 0 Grad gesättigtes alkoholisches Ammon.

Nach mehrstündigem Stehen in einem zugestöpselten Gefäss bemerkt man eine leichte Gelbfärbung der Flüssigkeit.

Lässt man das Ganze so 1—2 Tage stehen und verdunstet hernach das überschüssige Ammoniak, so hinterbleiben schwach gelblich gefärbte Krystalle, die man am besten aus Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 165—167 Grad.

Ebenso erhält man das Amid durch Einschliessen von einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak.

Die so erhaltenen Krystalle zeigen denselben Schmelzpunkt und sind ihren krystallographischen Eigenschaften nach nicht von den auf anderem Wege erhaltenen zu unterscheiden.

Orthonitro α Bromzimmtsäure.

Der nach oben beschriebenem Verfahren erhaltene Orthosäureaether wird mit demselben Säuregemisch verseift.

Die Verseifung vollzieht sich etwas rascher und sind die Oeltröpfchen sehr bald nach begonnenem Kochen verschwunden. Die Lösung wird nun ganz nach der bei der Parasäure beschriebenen Methode behandelt und erhält man nach zweimaligem Fällen mit Säure fast ganz reine Orthosäure.

Am schönsten krystallisirt die Säure aus verdünntem Alkohol, aus welchem sie in feinen Nadeln anschiesst, welche nach dem Trocknen sich eigenthümlich sammtartig anfühlen.

Die so erhaltene Säure zeigt einen Schmelzpunkt von 142—145 Grad.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4 - CBr - CH - CO\,OH$	
NO_2	
C: 39.70 %	C: 39.50 %
H: 2.20	H: 2.60

0.1750 Substanz gaben 0.2535 CO_2 und 0.4095 H_2O

Die Säure ist in absolutem Alkohol ungemein leicht löslich. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich; dagegen löst sie sich in viel warmem Wasser, aus welchem sie in feinen Nadeln krystallisirt, welche dieselben Eigenschaften besitzen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rein citronengelb, bei mässigem Erwärmen färbt sich die Lösung orange und zuletzt intensiv braunroth.

Mit kohlensaurem Natron gekocht unter Zugabe von etwas Traubenzucker gibt sie glatt Indigo, welcher kein Brom mehr enthält.

Die Salze der Orthosäure stehen, was Krystallisationsfähigkeit anbelangt, weiter hinter denen der Parasäure.

Das Ammonsalz unterscheidet sich schon wesentlich von dem der Parasäure. Es krystallisirt in federartigen feinen Nadeln. Seine Löslichkeit in Wasser stimmt mit dem der Parasäure überein.

Die bei der Parasäure so schön krystallisirenden Kobalt- und Nickelsalze sind krystallinisch körnige Niederschläge, welche eine grössere Löslichkeit in Wasser zeigen, als die der Parasäure.

Das Silbersalz ist feinpulverig und ebenfalls leichter löslich in Wasser. Seine Lösung sowohl als der feuchte Niederschlag färben sich bei längerem Stehen an der Luft rothbraun.

Beim Erwärmen des Salzes zersetzt es sich unter Schwarzwerden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4 - CBr - CH - COOAg$	
NO_2	
Ag: 28,50 %	Ag: 28.20 %

Das Amid der Orthosäure lässt sich analog dem der Parasäure erhalten. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt tritt eine analoge Zersetzung ein wie bei der Parasäure. Es tritt ebenfalls Styrolgeruch auf.

Zum Schlusse der Darstellung der beiden Säuren sei bemerkt, dass die Ausbeute an Orthosäure etwa 40—45 % beträgt.

Nitro β Bromzimmtsäuren.

Analog der Darstellung der rohen Nitrosäuren der α Bromzimmtsäure verfährt man bei der Nitrirung der β Säure.

20 gr feinst gepulverte β Bromzimmtsäure werden portionenweise in 100 gr Salpetersäure vom sp. G. 1.470 eingetragen. Das Reactionsgefäss befindet sich im Eiswasser.

Es ist gut bei der β Säure die Temperatur möglichst tief zu halten, nicht über 10 Grad, da sonst der Punkt eintritt, wo eine himbeerrothe Färbung tiefer gehende Zersetzung anzeigt.

Zum Unterschied von der α Säure löst sich die β Säure in der Salpetersäure vollständig auf und tritt eine Ausscheidung von Nitroproduct gar nicht oder erst nach langem Verweilen in Kältemischung ein.

Das auf diese Weise erhaltene Nitroproduct schmilzt bei 133—136 Grad. Behufs Trennung des so erhaltenen Nitro-

productes, das ebenfalls aus Ortho- und Paranitrosäure besteht, schlug ich denselben Weg ein, wie bei der α Säure.

Ich versuchte mittelst Aetherificirung die beiden Säuren zu trennen. Die erhaltenen Aether zeigten aber dasselbe Verhalten und der Paraaether auch denselben Schmelzpunkt wie bei der α Säure.

Es musste demnach eine Umlagerung eingetreten und das Brom an die Stelle getreten sein, an welcher es in der α Säure steht.

Es ist dies jedoch keine auffallende Erscheinung.

Die gewöhnliche nicht nitrirte β Bromzimmtsäure geht bei der Aetherificirung ebenfalls in die α Säure über. Bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure tritt dieselbe Umlagerung ein.

Weiter suchte ich die Säuren mittelst eines Salzes zu trennen.

Zeigen die Ammonsalze der nicht nitrirten Säuren vortreffliche Eigenschaften hiezu, so ist dies bei den nitrirten Säuren nicht mehr der Fall. Die Lösung des Ammonsalzes erstarrt zu einer syrupartigen Masse.

Das Natronsalz liefert schöne lange Nadeln, welche aber keineswegs sich von einander unterscheiden.

Das Barytsalz ist ein amorpher Niederschlag der ebenfalls keine Eigenschaften besitzt, welche ihn zur Trennung der Ortho- und Parasäure geeignet erscheinen lassen.

Beim Kochen mit kohlensaurem Natron unter Zugabe von etwas Traubenzucker erhält man wie bei der α Säure glatt Indigo, während die in der Lösung anwesende Parasäure zu einer rothbraunen Schmiere verwandelt wird.

Auch dieser so erhaltene Indigo ist nicht Brom-haltig.

Die nicht nitrirte β Bromzimmtsäure zeigt die eigenthümliche Eigenschaft mit Schwefelsäure ein Condensations-

product zu liefern. Ich versuchte ein analoges Condensationsproduct bei der nitrirten Säure zu erhalten.

Bringt man Nitro β Bromzimmtsäure in concentrirte Schwefelsäure, so löst sie sich anfangs ziemlich schwer mit gelber Farbe, später dunkelt die Farbe etwas nach.

Untersucht man das mit Wasser gefüllte Product, so erhält man unveränderte Nitrosäure zurück.

Selbst bei gelinder Erwärmung bis auf 60 Grad findet keine Condensation statt.

Ortho- und Paranitropropiolsäuren aus α Nitrosäuren.

Man löst das rohe α Nitrosäurengemisch in nicht zu viel Alkohol in der Kälte auf und fügt dann tropfenweise alkoholische Kalilösung zu. Jeder Tropfen verursacht eine blutrothe Färbung und scheidet sich sofort Bromkalium und das Gemenge von ortho- und paranitropropiolsaurem Kali aus.

Alsdann gibt so viel alkoholisches Kali zu, bis eine braune Färbung der Flüssigkeit constant bleibt und die ganze Masse erstarrte.

Man giesst das Ganze in ziemlich viel Wasser und scheidet mittelst verdünnter Schwefelsäure die Propiolsäuren aus ihrem Kalisalze ab.

Das so erhaltene Säuregemisch zeigte vollständig die Eigenschaften von Ortho- und Paranitropropiolsäure.

Mit Eisenvitriol und Schwefelsäure trat deutlich die Reaction der Orthosäure ein.

Beim Erwärmen bis nahe an den Schmelzpunkt erfolgt Braunwerden und heftiges Aufschäumen der Masse.

Das Silbersalz ist ein schwach gelbliches Pulver und zersetzte sich beim Erhitzen unter Verpuffen, dessgleichen trat beim Uebergiessen mit Salpetersäure eine heftige Zersetzung ein.

Ortho- und Paranitropropiolsäuren
aus β Nitrosäuren.

Analog dem Verfahren bei den α Nitrosäuren verfährt man auch hier. In möglichst wenig absolutem Alkohol wird das Nitroproduct der β Säure gelöst und tropfenweise alkoholische Kalilösung zugegeben. Hiebei erzeugt jeder Tropfen eine blutrothe Färbung, welche nach dem Umschütteln jedoch wieder vergeht. Sobald diese Färbung constant bleibt und eine alkalische Reaction eingetreten, ist die Reaction beendet. Nicht wie bei der α Säure scheiden sich sofort Bromkalium und propiolsaures Kali aus, sondern erst nach einigem Stehen beginnt sich die Masse mit warzenförmig gruppirten Nadeln zu durchsetzen, allmälig erstarrt das Ganze.

Man löst nun die Masse in Wasser und scheidet mittelst verdünnter Schwefelsäure die Propiolsäuren ab.

Die Säuren zeigen ganz dieselben Eigenschaften, wie bei der α Säure. Liefert das Zimmtsäuredibromid direct beim Behandeln mit alkoholischem Kali Propiolsäure, so erhält man dasselbe Endproduct nach dieser Reaction aus der Zwischenstufe den Monobromzimmtsäuren.

Bei einer Reduction der α sowohl als der β Nitrosäuren mit Ammoniak und Eisenvitriol tritt eine sehr energische Reaction ein. Die Zersetzung scheint aber tiefer zu gehen, da ich auf diese Weise keine zur Untersuchung einladenden Körper erhalten konnte.

Schon Glaser hat in seiner oben erwähnten Abhandlung erwähnt, dass die α sowohl als die β Säure beim Stehenlassen in einer Bromatmosphäre Brom zu addiren vermögen.

Er erhielt bei dieser Behandlung aus der α Säure eine Säure, welche aus ihrer alkoholischen Lösung beim Vermischen mit Wasser in kleinen flachen Nadeln krystallisirt, welche bei 132 Grad schmelzen.

Beim Kochen der in Wasser suspendirten Säure entweicht ein stark riechendes Oel mit den Wasserdämpfen, in welchem sich beim Erkalten perlmutterglänzende Nädelchen absetzen.

Bei der β Säure beobachtete er eine ähnliche Erscheinung. Die Säure schmolz während der Absorption und wurde nach einigen Tagen wieder fest.

Aus der weingeistigen Lösung fällt Wasser eine ölförmige Säure, welche im Vacuum fest wurde und dann bei 45 bis 48 Grad schmolz. Die Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und lieferte ein anders riechendes Oel, auch wurde dieselbe beim Erkalten nicht wieder fest, sondern setzte sich in Form von Oeltröpfchen ab.

Zu einem Vergleichsversuch der α Brom-, β Brom-, α Nitrobrom-, β Nitrobromzimmtsäuren führte ich denselben Versuch in folgender Weise aus.

In einer geräumigen Glasglocke, welche mittelst schwarzen Papiers der Einwirkung des Lichts entzogen ist, und welche in einem Kellerraume bei mässig kühler Temperatur stand, wurde Brom ausgegossen und die 4 Säuren in fein vertheiltem Zustande auf flachen Schalen hineingestellt.

Ich liess die Bromdämpfe 48 Stunden lang einwirken.

Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Schalen aus der Bromatmosphäre genommen und sämmtliche Säuren mit Ausnahme der Nitro α Bromzimmtsäure waren in einen mehr oder minder flüssigen harzigen Zustand übergegangen.

Sie wurden nun auf folgende Art weiter behandelt.

Man löst die so gewonnenen Rohproducte in absolutem Alkohol gibt bis zur Entfernung des überschüssigen Broms schweflige Säure zu und fällt darauf durch Zusatz von viel Wasser die Producte aus.

Diese werden mehrmals mit reinem Wasser geschüttelt und so alle Beimengungen entfernt.

Die α Bromzimmtsäure war auf Wasserzusatz als milchiges weisses Oel niedergefallen.

Die β Bromzimmtsäure setzte sich sofort als durchsichtiges hellgelbes Oel ab.

Die Nitro- α Bromzimmtsäure war krystallinisch weiss ausgefallen. Die Nitro- β Bromzimmtsäure als trübes gelbbraunes Oel.

Sämmtliche Oele wurden nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Die Krystalle der Nitro- α Bromzimmtsäure wurden abfiltrirt, umkrystallisirt und erwiesen sich durch ihr ganzes Verhalten sowie ihren Schmelzpunkt als unveränderte Nitro- α Säure.

Dieselbe ist also nicht im Stande unter diesen Bedingungen mehr Brom zu addiren.

Die beiden Oele, der nicht nitrirten Säuren, giengen bei der Destillation mit Wasserdämpfen in schwach gelbgefärbten Oeltröpfchen über, welche sofort durch ihren hyacinthenartigen Geruch ihre Eigenschaft und Zugehörigkeit in die Klasse der Bromstyrole kundgaben.

Sie wurden nicht wieder fest und sieden unzersetzt bei etwa 210—220 Grad.

Für den Augenblick stand mir leider nicht genug Material zur Verfügung, um dieselben weiter zu charakterisiren.

Das Oel der Nitro- β Bromzimmtsäure wurde nun ebenfalls der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Bei dieser Operation geht ein im Kühlrohr schon erstarrender gelblicher Körper über.

Die Krystalle haben einen eigenthümlichen Geruch nach trockenen Aepfelschalen.

Das so erhaltene Product löst sich mit ungemeiner Leichtigkeit in Alkohol und Eisessig.

Mit alkoholischem Kupferoxydulammoniak gibt es keine Reaction, wesshalb es sich ebenfalls als Styrol documentirt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in wunderschönen feinen langen Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 103 Grad besitzen.

Die Analyse der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab für Brom folgende Zahlen.

berechnet für:	gefunden:
$C_8 H_5 NO_2 Br_2$	
Br: 52.11 %	Br: 53.34 %

0.2010 Substanz gaben 0.2520 Ag Br.

Es ist demnach ein Mononitrodibromstyrol.

Bei der Oxydation mit Permanganatlösung liefert es Paranitrobenzoësäure, es ist demzufolge ein Paraderivat.

In der Retorte bleibt eine schwarzbraune harzige Masse zurück, welche sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiren lässt.

Das Orthoproduct erleidet wahrscheinlich eine tiefer gehende Zersetzung. Leider hatte ich für den Augenblick noch zu wenig Material, um auch diesen Körper noch näher untersuchen zu können.